

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-29980

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 3		
	7/027	5 0 2		
	7/028			
	7/032	5 0 1		
H 0 5 K	3/06	H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-185346	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月14日	(72) 発明者	塩田 淳 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	橋本 和美 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	千葉 秀貴 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 サブトラクティブ法配線形成用、電気めっき用、無電解めっき用、パンプ形成用などに好適な回路基板形成用アルカリ現像型液状フォトレジスト組成物を提供する。

【構成】 (A) (a) 不飽和カルボン酸と、(b) 他のラジカル重合性化合物との共重合体を、(c) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と反応せしめて得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、

(C) 光重合開始剤、

(D) 有機溶剤、

を含有するフォトレジスト組成物。

1.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 不飽和カルボン酸と、
(b) 他のラジカル重合性化合物との共重合体を、
(c) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と反応せしめて得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、
(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および
(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトレジスト組成物に関し、さらに詳しくは、半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うパンプ形成、配線形成などに好適に使用できる回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジストに関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板等の回路を形成する方法として電気めっき、無電解めっきによる方法が知られている。電気めっきは、配線形成、電極形成やパンプと呼ばれる外部との接合部分の形成などに用いられ、基板上に予めめっき用電極膜を形成しておき、めっき層を形成する以外の部分をレジストで被覆保護し、次いで、電極の露出されている部分に電気めっきを行い、次いでレジストを剥離し、エッチングすることにより所定の回路を形成する方法である。無電解めっきは、サブトラクト法、セミアディティブ法、フルアディティブ法と呼ばれる回路形成方法に用いられ、基板表裏両面の回路、およびスルーホール導通メッキの形成などに用いられる。これらの用途には、耐めっき性、耐薬品性、密着性、厚

膜形成時の高解像性等が要求される。
【0003】従来より、回路基板の製造、半導体や電子部品の回路基板への実装などの分野においてエッチング用、めっき用、絶縁部形成用レジストとして、溶剤現像型のドライフィルム状フォトレジストが用いられてきた。しかし、現像の際には大量の溶剤が必要とされる為、大気汚染などの安全性や衛生面から使用し難い欠点があった。そこで、有機溶剤を使用しないドライフィルム状フォトレジストやアルカリ現像型の液状フォトレジストが開発されているが、ドライフィルム型のフォトレジストは、熱圧着の際に気泡が生じやすく、また密着性や耐熱性にも劣り、使用し難い面がある。さらにこれらドライフィルムレジストおよび液状レジストでは、マルチチップモジュール用薄膜多層基板の配線やパンプの形成に要求される50μm以下の解像度を達成することは困難であった。

【0004】これまでに、アルカリ現像型液状フォトレジストとしては、種々開示されている。例えば、メタクリル酸とメタクリル酸アルキルの共重合体を用いるもの(特公昭54-34327号公報、特公昭58-125

2

77号公報、特公昭55-38961号公報、特公昭54-25957号公報など)が知られている。これらをプリント配線等の回路形成用として評価すると、いずれもアルカリ現像性、厚膜解像性、耐めっき性、耐薬品性、密着性が十分なものとは言えない。これらを解決する為に、レジスト組成物中にエポキシ基とカルボン酸基を共存させ、パターン形成後に両基を熱架橋させることにより、アルカリ現像性と諸特性を両立させる試みがなされてきた。しかしながら、これらの組成物は、エポキシ基を含む化合物とカルボン酸を含む化合物との混合物であったり(特開昭62-187722号報)、高分子反応による変成化合物である(特開昭64-62375号報)。これら従来の組成物の欠点は、混合物であるときには、その2種類の化合物の相溶性や組成物の保存安定性さらには塗膜の荒れ等に解決すべき問題点を有することであり、また変性化合物であるときには、合成の煩雑化や反応の定量化の困難さによる再現性に解決すべき問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の有する問題を解決したものであって、優れたアルカリ現像性、厚膜解像性を有し、しかも、露光部に於いて、耐めっき性、耐薬品性、半田耐熱性、密着性に優れた回路基板形成用アルカリ現像型液状フォトレジスト組成物を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる実状に鑑み上記の問題点を考慮し鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、次の1.を提供する。

1. (A) (a) 不飽和カルボン酸と、(b) 他のラジカル重合性化合物との共重合体(以下、共重合体Pと略す)を、(c) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と反応せしめて得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(以下、樹脂Aと略す)、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物(以下、モノマーBと略す)および、
(C) 光重合開始剤(以下、開始剤Cと略す)、を含有することを特徴とする回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【0007】本発明の好ましい態様を次に列挙する。

1) (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる構成成分20~75重量%と、(b) モノオレフィン化合物からなる構成成分30~79重量%、共役ジオレフィン化合物からなる構成成分1~20重量%、からなる共重合体Pを、(c) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と反応せしめて得られる不飽和基当量250~1000g/モルの不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(樹脂A)を30~90重量部、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有

する重合性化合物70~10重量部((A)成分と (B)成分の合計100重量部)、および (C)光重合開始剤1~20重量部、を含有することを特徴とする回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【0008】2) (A)、(B)、(C)成分を含有する前記1. または1)の組成物に、さらに(D)有機溶剤10~100重量部を含有することを特徴とする回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

3) 前記1)にて、共重合体Pは分子量3,000~50,000であり、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物がメタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、アクリル酸グリシジル、シクロヘキセンオキシドアクリレート、シクロヘキセンオキシドメタクリレートから選ばれたものである1)記載のフォトレジスト組成物。

4) モノマーBが、(メタ)アクリロイル基、($\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}$, または $\text{CH}_3)-\text{CO}-$)を1~20個有し、かつ、分子量が200~6,000のラジカル重合性のモノマーである上記1)記載のフォトレジスト組成物。

5) 開始剤Cが、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤から選ばれたものである、上記1)記載のフォトレジスト組成物。

【0009】6) (A)共重合体として

(a)不飽和カルボン酸20~75重量%と、(b)他のラジカル重合性化合物としてモノオレフィン化合物30~79重量%、共役ジオレフィン化合物1~20重量%、を重合してなる、分子量3,000~50,000である共重合体Pを、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、アクリル酸グリシジル、シクロヘキセンオキシドアクリレート、シクロヘキセンオキシドメタクリレートから選ばれたエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(c)と反応させてなる、不飽和基当量250~1000g/モルの不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(樹脂Aと略す)を30~90重量部、

(B)(メタ)アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}$, または $\text{CH}_3)-\text{CO}-$)を1~6個有し、かつ、分子量が200~6,000のラジカル重合性のモノマーBを、70~10重量部(樹脂AとモノマーBは合計100重量部)

(C)光重合開始剤(開始剤Cと略す)1~10重量部および

(D)有機溶剤10~100重量部、を含有することを特徴とする回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【0010】7) 上記1)、2)、3)、4)、5)ま

たは6)記載のフォトレジスト組成物を使用することを特徴とするバンプ形成用フォトレジスト組成物。

【0011】以下、本発明の組成物の構成成分について説明する。

(A)樹脂A:不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂:

本発明に用いられる樹脂Aは、アルカリ可溶性で、露光することによって架橋することが可能な特定構造の樹脂である。樹脂Aは、(a)不飽和カルボン酸と(b)他のラジカル重合性化合物と共に溶媒中でラジカル共重合して得た共重合体(共重合体P)に、さらに、(c)エポキシ基を有するラジカル重合性化合物を反応せしめて得ることができる。共重合体Pの製造に用いる不飽和カルボン酸(a)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸を好ましいものとして挙げることができる。

【0011】共重合体P中に占める不飽和カルボン酸の共重合割合は、好ましくは20~75重量%、特に好ましくは20~70重量%である。20重量%未満であると、後にエポキシ基を有するラジカル重合性化合物

(c)と反応する反応部位が少なく、十分な不飽和基を導入できない。さらに、得られた樹脂Aが、アルカリ水溶液に溶解しにくくなるので現像後に膜残りを生じ易く十分な解像度を得難い。逆に70重量%を越えると、エポキシ基と反応する反応部位は多くなるが、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが起こり易くなる。次に、共重合体Pの製造に用いる他のラジカル重合性化合物(b)について説明する。ラジカル重合性化合物(b)としては、モノオレフィン系不飽和化合物と、共役ジオレフィン系不飽和化合物が用いられる。

【0012】また、モノオレフィン系不飽和化合物を共重合させることによって、共重合体Pの機械的特性を適度にコントロールし、アルカリ水溶液に対する溶解性を調整することもできる。このモノオレフィン系不飽和化合物としては、たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル;メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル;シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等のメタクリル酸環状アルキルエステル;シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等のアクリル酸環状アルキルエステル;フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸ア

5

リールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等を用いることができる。これらの他のラジカル重合性化合物は複数種用いることもできる。

【0013】共重合体P中に占めるモノオレフィン系不飽和化合物の共重合割合は、好ましくは24～79重量%、特に好ましくは30～75重量%である。また、光照射部分の硬化収縮やパターン形成された塗膜の基板への密着性を向上させるため目的で、その一部を共役ジオレフィン系不飽和化合物で置き換えることができる。このような共役ジオレフィン系不飽和化合物としては、たとえば1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ジメチルブタジエン等を用いることができる。共重合体P中に占める共役ジオレフィン系不飽和化合物の共重合割合は、1～20重量%、特に好ましくは1～15重量%である。1重量%未満であると、得られたパターンの密着性向上に寄与することがなく、逆に20重量%を越えると、アルカリ水溶液に対するベースポリマーの溶解性が減じたり、レジストの剥離が困難になることがある。

【0014】共重合体Pは、不飽和カルボン酸(a)と他のラジカル性化合物(b)を、溶媒中でラジカル重合して製造する。重合溶媒としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類等が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、エステル類が好ましい。

【0015】ラジカル重合における重合触媒としては通常のラジカル重合開始剤が使用でき、たとえば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾ

6

ビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシビバレート、1, 1'-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンの有機過酸化物および過酸化水素等を挙げるができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるとレドックス型の開始剤としても良い。本発明における樹脂Aは、共重合体Pのカルボン酸とエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(c)を、例えば、臭化テトラブチルアンモニウムなどのアンモニウム系触媒を用いて反応させることで得られる。

【0016】エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(c)としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -*n*-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -*n*-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシブチル、アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、アクリル酸グリシジル、シクロヘキセンオキシドアクリレート、シクロヘキセンオキシドメタクリレート等を挙げるができる。これらの中、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチルが特に好ましい。共重合体Pに対して、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(c)を反応させて得られた樹脂Aの不飽和基の含有量は、不飽和基当量で好ましくは250～1000g/mol、さらに好ましくは400～750g/molの範囲である。不飽和基当量が1000g/mol以上であると組成物から得られるパターンの耐薬品性が十分なものとなり難くなる。また、250g/mol以下であると、アルカリ水溶液に溶解しにくくなるので、現像後に膜残りを生じ易く十分な解像度を得難い。

【0017】共重合体Pのカルボン酸と、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(c)との反応に用いられる反応溶媒は、共重合体Pの重合に用いたものと同じものを用いることができる。したがって、共重合体Pの重合反応終了後、所定温度まで冷却した後、反応系にエポキシ基を有するラジカル重合性組成物および触媒を添加して、カルボン酸とエポキシ基の反応を重合反応に引き続いて行うことができる。共重合体Pの分子量およびその分布は、本発明の組成物の溶液を均一に塗布することが可能である限り特に限定されるものではないが、アルカリ水溶液に対する現像性を考慮すると重量平均分子量で3,000～50,000であることが望ましい。

【0018】モノマーB：少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物。モノマーBとしては、熱重合もしくは光重合するものであれば特に限定

10

20

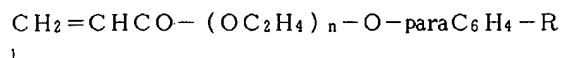
30

40

50

7

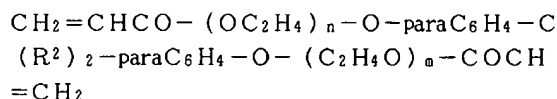
はされないが、以下のような例を挙げることができる。
エチレン性不飽和二重結合が1つの場合：共重合体Pを合成する際に使用したラジカル重合性化合物を使用することができるが、好ましくはメタクリル酸及びアクリル酸のモノエステルとして次式で表される化合物が使用できる。



(但し、 $n=0\sim 8$ 、 R^1 はHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_9$ のアルキル基)

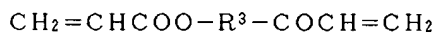
これらの具体例として、市販品のアロニックスM-101 ($n=2$ 、 $\text{R}^1=\text{H}$)、同M-102 ($n=4$ 、 $\text{R}^1=\text{H}$)、同M-111 ($n=1$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-113 ($n=4$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-114 ($n=8$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-117 ($n=2$ 、5、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$) (以上東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R-564 ($n=2$ 、3、 $\text{R}^1=\text{H}$) (日本化薬(株)製)が挙げられる。その他の類似化合物として、市販品のKAYARAD TC-110S、同TC-120S (日本化薬(株)製)、V-158、V-2311 (大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。また、不飽和カルボン酸ジエステルも用いることができる。不飽和カルボン酸ジエステルの例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどを挙げることができる。

【0019】エチレン性不飽和二重結合が2つの場合：2価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステルである2官能(メタ)アクリレートを用いることができる。2官能(メタ)アクリレートの好ましい例としては、次式で示される化合物が挙げられる。



(但し n 、 $m=0\sim 8$ 、 R^2 はHもしくは CH_3)

これらの具体例として、市販品のアロニックスM-210 ($n=2$ 、 $m=2$ 、 $\text{R}^2=\text{CH}_3$) (東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R-551 ($n+m=4$ 、 $\text{R}^2=\text{CH}_3$)、同R-712 ($n+m=4$ 、 $\text{R}^2=\text{H}$) (以上日本化薬(株)製)が挙げられる。また、次式で示される化合物も好適に使用できる。



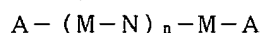
(但し R^3 =炭素数2~8のオキシアルキル基もしくはエチレングリコール基、プロピレングリコール基を1~10繰り返したもの)

これらの具体例として、市販品のアロニックスM-240 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $n=4$)、同M-245 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $n=9$) (東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD HDDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}-$)、同NPGDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O)}-$)、同

8

TPGDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O)}-$)、同PEG400DA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $n=8$)、同MANDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O)}-$)、同HX-220 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $m+n=2$)、同HX-620 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $m+n=4$) (日本化薬(株)製)を挙げることができる。

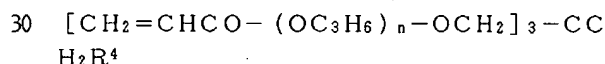
【0020】また、次式で示される化合物も好適に使用できる。



(但しAは(メタ)アクリル酸残基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}$ または $\text{CH}_3)\text{COO}-$)、Mは2価のアルコール残基、Nは2塩基酸残基を示し、 $n=0\sim 15$)

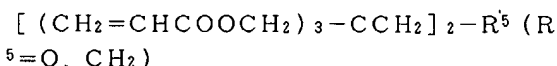
これらの具体例として、オリゴエステルアクリレート(市販品としてM-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500 (東亜合成化学工業(株)製)を挙げることができる。またその他の例として市販品のR-604 (日本化薬(株)製)、V260、V312、V335HP (以上大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0021】エチレン性不飽和二重結合が3つまたはそれ以上の場合：3価以上のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを用いることができる。構造としては次式に示される化合物を使用できる。

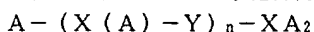


(但し n は $0\sim 8$ 、 $\text{R}^4=\text{H}$ 、 OH 、 CH_3) これらの具体例として、市販品のアロニックスM-309 ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$)、同M-310 ($n=1$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$) (東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TMPTA ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$) (日本化薬(株)製)、V-295 ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{CH}_3$)、V-300 ($n=0$ 、 $\text{R}^4=\text{OH}$) (大阪有機化学工業(株)製)を挙げることができる。

【0022】また次式に示されるような化合物も好適に使用できる。



具体例としては、市販品のアロニックスM-400 (東亜合成化学工業(株)製)を挙げることができる。同様に次式に示されるような化合物も好適に使用できる。

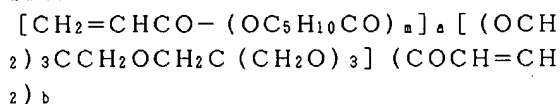


(但しAは(メタ)アクリル酸、Xは多価アルコール、Yは多塩基酸を示し、 $n=0\sim 15$)

具体例としては市販品のアロニックスM-7100、同

M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050（東亜合成化学工業（株）製）を挙げることができる。

【0023】また次式に示されるような化合物も好的に使用することができる。



（但し $m \equiv 1$ もしくは2、 $a \equiv 2 \sim 6$ の整数、 $b \equiv 0 \sim 6$ の整数）

市販品としてはKAYARAD DPCA-20 ($m \equiv 1$ 、 $a \equiv 2$ 、 $b \equiv 4$)、同DPCA-30 ($m \equiv 1$ 、 $a \equiv 3$ 、 $b \equiv 3$)、同DPCA-60 ($m \equiv 1$ 、 $a \equiv 6$ 、 $b \equiv 0$)、同DPCA-120 ($m \equiv 2$ 、 $a \equiv 6$ 、 $b \equiv 0$)（以上日本化薬（株）製）が挙げられる。その他にV-360、同-GPT、同-3PA、同-400（大阪有機化学工業（株）製）等を挙げることができる。

【0024】モノマーBは単独でまたは2種以上用いてもよい。樹脂AとモノマーBの合計100重量部使用するとき、樹脂A/モノマーB=30~90/70~10重量部、好ましくは40~70/60~30重量部である。モノマーBが10重量部未満であると、感度が低下し易く、70重量部を越えると、共重合体Pとの相溶性が悪くなり、塗膜形成後の塗膜表面に膜荒れを生じることがある。

【0025】開始剤Cとしては、エチレン性化合物を反応せしめることが可能な光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤を好適に使用できる。光ラジカル重合開始剤としては、たとえばベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-アロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド等の過酸化物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなど

のアシルフォスフィンオキシド類等が挙げられる。

【0026】また、光カチオン重合開始剤としては以下に示すような市販品を使用することができる。ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33（旭電化工業（株）製）、スルホニウム塩であるOPTOMER SP-150、170（旭電化工業（株）製）、メタロセン化合物であるIRGACURE 261（CIBA-GEIGY（社）製）等を挙げることができる。上述した種々の光重合開始剤の中で好ましい化合物としては、光ラジカル重合開始剤として、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-アロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類またはフェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物と光カチオン重合開始剤のすべてを挙げることができる。その使用量は、樹脂A100重量部に対して1.0~50重量部が好ましく、特に5~30重量部が好ましい。1重量部未満であると、酸素によるラジカルの失活（感度の低下）が生じ易く、50重量部を越えると相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下したりする。また、これら光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤または光増感剤とを併用することも可能である。

【0027】本発明の組成物には、上述した各成分を均一に混合する目的で溶剤を添加する。用いる溶剤としては、樹脂A、モノマーBおよび開始剤Cを均一に溶解させることができ、各成分と反応しないものが用いられる。かかる溶剤としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシ

ロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を用いることができる。

【0028】さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶媒を添加することもできる。これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコール類が好適である。上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法に応じて調整することができ、組成物を均一に混合させることができれば特に限定されるものではないが、樹脂AとモノマーBの合計100重量部に対して10~100重量部、好ましくは20~50重量部である。

【0029】本発明の組成物は、樹脂A、モノマーB、開始剤Cを必須とするが、目的に応じてその他の添加剤を加えることができる。例えば、パターンの耐熱性、硬度をさらに向上させる目的で、エポキシ化合物を配合することができる。このようなエポキシ化合物としては、相溶性に影響がない限り限定されるものではないが、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂の他、オプトマーSS（日本合成ゴム（株）製）のようなグリシジルメタクリレート含有樹脂組成物を挙げる ことができる。これらの中で特に好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等である。これらエポキシ化合物の使用量は、樹脂A100重量部に対して好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~80重量部である。

【0030】本発明の組成物は、塗布性、消泡性、レベリング性を向上する目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえばBM-1000、BM-1100（BM Chemie社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードF

C-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（旭硝子（株）製）、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428（東レシリコン（株）製）等の名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、樹脂A100重量部に対して好ましくは5重量部以下、より好ましくは0.01~2重量部の範囲である。

【0031】また、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基、メルカプト基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの接着助剤は、単独でも2種以上の組み合わせでも使用することができる。その配合量は、重合体A100重量部当たり20重量部以下が好ましく、より好ましくは、0.05~10重量部の範囲である。

【0032】さらに、本発明の組成物には必要に応じて、充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することができる。充填剤としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、クレイ、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料、亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料、プリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料、マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料、ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料、ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料などが挙げられる。粘度調整剤として、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲、好ましくは、得られる組成物に対して、50重量%以下であることが好ましい。

【0033】本発明の組成物の調製は、充填材、顔料を添加しない場合には、通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材、顔料を添加する場合にはディゾルバ

一、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散機を用い分散、混合させればよい。また、必要に応じて、メッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。次に本発明の組成物の使用方法について説明する。塗膜の形成方法：本発明においては、上述した組成物溶液を所定の被処理基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。被処理基板上への塗布方法は特に限定されず、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション法などの方法を採用することができる。

【0034】なお、本発明の組成物の塗膜の乾燥条件は、組成物各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は70～100℃で5～20分間程度である。乾燥時間が短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招く。

露光方法：得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、200～500nmの紫外線または可視光線を照射することにより、必要な部分のみ光硬化させることができる。これらの活性光線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザなどを用いることができる。また、X線、電子線なども活性エネルギー線として組成物の硬化に用いることができる。

【0035】露光量は、組成物各成分の種類、配合量、乾燥膜厚によってことなるが、高圧水銀灯使用の場合、100～500mJ/cm²（株）オーク製UV42）である。本発明のレジスト組成物は、光硬化後、光硬化しなかった部分を、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、溶解、除去し、露光部分のみ残存させ、パターンを形成させる。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0036】現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によってことなるが、通常30～180秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法等のいずれでも良い。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガン等を用いて風乾させたり、オープン中で乾燥させ

て、所望のパターンを得ることができる。

後処理：本発明のフォトリジスト組成物は、前記活性光線またはエネルギー線の照射のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、露光後、加熱硬化させる（以下、後露光と記す）ことができる。特に、永久膜として用いる場合には、後露光することが好ましい。後露光としては、前記露光方法と同様の方法で行うことができ、露光量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～1000mJ/cm²（株）オーク製UV42）が好ましい。また、加熱硬化の方法は、ホットプレート、オーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度たとえば80～200℃で所定の時間、たとえばホットプレート上なら10～60分間、オーブン中では30～90分間加熱処理をさせればよい。こうすることによって、さらに良好な特性を有する硬化物を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、特にことわりの無い限り、部は重量部、%は重量%を示す。

樹脂Aの製造：実施例として、樹脂A-1～A-10、比較例としてA-11～15を製造した。詳細を以下に記す。

樹脂A-1の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続き、メタクリル酸42.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート95.0g、ブタジエン12.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。そして、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル31.33g、臭化テトラブチルアンモニウムを300mgおよびブシルヒドロキシトルエン50mgを加え、50℃にて35時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール/水2:1混合液で再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-1）を得た。

【0038】樹脂A-2の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル10.0gと溶媒としてジオキサン510.

10

20

30

40

50

15

0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、クロトン酸78.95g、イソボルニルメタクリレート63.08g、スチレン22.53g、イソブレン18.03gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、樹脂Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸-6、7-エポキシヘプチル78.20g、臭化テトラブチルアンモニウムを850mgおよびブシルヒドロキシトルエン200mgを加え、60℃にて24時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール/水2:1混合液で再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-2)を得た。

【0039】樹脂A-3の合成:ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド10.0gと溶媒としてジエチレングリコールモノメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、イタコン酸136.50g、ベンジルメタクリレート89.63g、 α -メチルスチレン11.8g、ブタジエン14.16gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、 α -エチルアクリル酸-6、7-エポキシヘプチル159.3、臭化テトラブチルアンモニウムを750mgおよびブシルヒドロキシトルエン50mgを加え、50℃にて35時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-3)を得た。

【0040】樹脂A-4の合成

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸190.00g、sec-ブチルメタクリレート114.28g、スチレン11.9g、イソブレン11.9gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、

16

溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸-6、7-エポキシヘプチル181.30g、臭化テトラブチルアンモニウムを1.35gおよびブシルヒドロキシトルエン500mgを加え、55℃にて28時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-4)を得た。

【0041】樹脂A-5の合成

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル10.0gと溶媒としてジオキサン510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、クロトン酸194.00g、マレイン酸ジエチル65.20g、 α -メチルスチレン25.0g、ブタジエン2.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、 α -エチルアクリル酸-6、7-エポキシヘプチル250.0g、臭化テトラブチルアンモニウム2.0gおよびブシルヒドロキシトルエン700mgを加え、55℃にて35時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール/水2:1混合液で再度凝固させた。この再溶解操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-5)を得た。

【0042】樹脂A-6の合成:ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド10.0gと溶媒としてジエチレングリコールモノエチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、イタコン酸97.50g、メチルメタクリレート30.95g、スチレン47.63g、イソブレン11.90gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。そして、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pえお得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル82.5g、臭化テトラブチルアンモニウムを500mgおよびブシル

17

ヒドロキシトルエン150mgを加え、60℃にて24時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-6）を得た。

【0043】樹脂A-7の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸167.50g、ジシクロペンタニルメタクリレート43.0g、スチレン50.0g、ブタジエン2.80gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル147.80g、臭化テトラブチルアンモニウムを1.05gおよびブシルヒドロキシトルエン300mgを加え、60℃にて30時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール/水2:1混合液で再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-7）を得た。

【0044】樹脂A-8の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.0gと溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸67.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート80.00g、スチレン50.0g、ブタジエン6.30gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル60.06g、臭化テトラブチルアンモニウムを400mgおよびブシルヒドロキシトルエン150mgを加え、55℃にて45時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量

18

のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-8）を得た。

【0045】樹脂A-9の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸85.45g、イソボルニルメタクリレート65.00g、スチレン33.10g、ブタジエン25.00gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル81.25g、臭化テトラブチルアンモニウムを900mgおよびブシルヒドロキシトルエン300mgを加え、50℃にて35時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-9）を得た。

【0046】樹脂A-10の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールモノメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、クロトン酸45.00g、ジシクロペンタニルメタクリレート113.15g、メタクリル酸ヒドロキシエチル52.63g、ブタジエン13.15gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル49.40g、臭化テトラブチルアンモニウムを250mgおよびブシルヒドロキシトルエン90mgを加え、50℃にて35時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-10）を得た。

【0047】樹脂A-11の合成：ドライアイス/メタ

ノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸42.50g、ジシクロペンタニルメタクリレート95.00gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル58.60g、臭化テトラブチルアンモニウムを500mgおよびブシルヒドロキシトルエン200mgを加え、50℃にて35時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-11)を得た。

【0048】樹脂A-12の合成

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、クロトン酸34.50g、イソボルニルメタクリレート63.08g、スチレン22.53g、イソブレン18.03gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル43.15g、臭化テトラブチルアンモニウムを300mgおよびブシルヒドロキシトルエン100mgを加え、55℃にて28時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-12)を得た。

【0049】樹脂A-13の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド10.0gと溶媒としてジエチレングリコールモノメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、イタコン酸89.55g、ベンジルメ

タクリレート89.63g、 α -メチルスチレン11.8g、ブタジエン14.16gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル50.31g臭化テトラブチルアンモニウムを500mgおよびブシルヒドロキシトルエン150mgを加え、60℃にて24時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール/水2:1混合液で再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-13)を得た。

【0050】樹脂A-14の合成：ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸174.60g、sec-ブチルメタクリレート11.90g、スチレン11.9g、イソブレン11.9gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル108.6g、臭化テトラブチルアンモニウムを1.35gおよびブシルヒドロキシトルエン500mgを加え、55℃にて28時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノール/水2:1混合液に滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂(樹脂A-14)を得た。

【0051】樹脂A-15の合成

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.0gと溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート510.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸174.60g、ジシクロペンタニルメタクリレート32.50g、スチレン33.40g、ブタジエン69.40gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に

21

上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させ、共重合体Pを得た。さらに、フラスコ内を空気で置換した後、メタクリル酸グリシジル195.00g、臭化テトラブチルアンモニウムを2.0gおよびブシルヒドロキシトルエン750mgを加え、55℃にて45時間系内を攪拌して、カルボン酸とエポキシ基を反応させた。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と3倍重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする不飽和カルボン酸樹脂（樹脂A-15）を得た。

【0052】樹脂Aのアクリル当量の定量

樹脂A1～A15の合成の途中における共重合体Pの、*

22

*不飽和カルボン酸の共重合量とジエン共重合量（重量％）を、仕込みモノマー量から算出し、表1に示した。（なお、共重合体Pの重合における重合転化率は、ほぼ100％である。）

また、樹脂Aについて、全不飽和二重結合量をヨウ素化法（ウィジス法）を用いて定量した。次に、樹脂Aについて、H1-NMR測定を行い、この結果からジエン化合物由来の不飽和結合と（メタ）アクリル由来の不飽和結合の比率を求めた。両者の結果より（メタ）アクリル由来の不飽和結合量を算出し、アクリル当量（樹脂A中の（メタ）アクリロイル基1モル当たりの樹脂Aのグラム数）求めた。これらの結果を表1に記載した。

【0053】

【表1】

樹脂Aの種類	不飽和カルボン酸 共重合量	ジエン 共重合量	アクリル当量
A-1	28.3	8.3	993
A-2	43.2	9.9	694
A-3	54.2	5.6	650
A-4	57.9	3.6	604
A-5	67.7	1.0	465
A-6	51.9	6.3	547
A-7	60.9	1.0	438
A-8	33.1	3.0	710
A-9	39.4	12.3	586
A-10	20.1	5.9	948
A-11	30.9	0	732
A-12	19.0	13.0	711
A-13	43.7	6.9	1215
A-14	83.0	5.7	486
A-15	56.3	22.4	408

【0054】アルカリ現像型液状フォトレジスト組成物の調製

樹脂A、溶剤D、モノマーB、触媒Cおよびその他の添加剤を表2の如く配合して、ヘンシェルミキサーを用いて混合、攪拌を行った。表2において、樹脂AのA-1～A-10は、本発明の不飽和カルボン酸樹脂であり、A-11～A-15は、本発明の不飽和カルボン酸樹脂ではな

※い。なお、樹脂A-16は、従来より、アルカリ現像型フォトレジスト組成物において、しばしば用いられるビスフェノールA型エポキシアクリレートである。これら組成物は、すべてヘンシェルミキサーを用いて混合、攪拌を行った。

【0055】

【表2】

実施例		樹脂 A		溶 剤 D		モノマー B 成分 (B)		開始剤 C 成分 (C)		粘 度 (25℃, CPS)
比較例		程 類	部	程 類	部	部	程 類	部	程 類	
實 施 例	1	A-1	60	S-1	35	40	B-1	9	C-1	1 2 1 0
	2	A-2	60	S-2	35	40	B-2	9	C-2	1 3 0 0
	3	A-3	60	S-3	35	40	B-3	9	C-3	1 0 5 0
	4	A-4	60	S-1	35	40	B-1	9	C-4	1 4 4 0
	5	A-5	60	S-2	35	40	B-2	9	C-1	1 2 5 0
	6	A-6	60	S-3	35	40	B-3	9	C-2	1 1 0 0
	7	A-7	60	S-1	35	40	B-1	9	C-3	1 2 0 0
	8	A-8	60	S-1	35	40	B-2	9	C-4	9 8 0
	9	A-9	60	S-2	35	40	B-1	9	C-5	1 0 5 0
	10	A-10	60	S-1	35	40	B-1	9	C-1	8 7 0
	11	A-4	45	S-3	38	55	B-4	6	C-2	1 0 5 0
	12	A-8	70	S-1	22	30	B-1	12	C-2	1 0 8 0
	13	A-5	55	S-1	25	45	B-2	7	C-3	1 3 0 0
	14	A-8	65	S-1	30	35	B-3	10	C-1	1 1 5 0
比 較 例	1	A-11	60	S-1	35	40	B-1	9	C-1	1 0 3 0
	2	A-12	60	S-2	35	40	B-2	9	C-2	9 0 0
	3	A-13	60	S-3	35	40	B-3	9	C-3	1 1 0 0
	4	A-14	60	S-1	35	40	B-1	9	C-4	1 5 0 0
	5	A-15	60	S-2	35	40	B-2	9	C-5	1 2 5 0
	6	A-11	55	S-1	30	45	B-3	6	C-1	8 9 0
	7	A-15	50	S-2	25	50	B-4	7	C-2	1 3 0 0
	8	A-12	70	S-2	35	30	B-1	12	C-2	1 0 6 0

【0056】表2の記号の説明:

S-1; エチレングリコールモノエチルエーテル

S-2; エチルセルソルブアセテート

S-3; ジエチレングリコールジメチルエーテル

B-1; アロニックスM-8060 (東亜合成化学工業 (株) 製)

B-2; アロニックスM-210 (東亜合成化学工業 (株) 製)

B-3; KAYARAD TMPTA (日本化薬 (株) 製)

B-4; KAYARAD DPCA-60 (日本化薬 (株) 製)

C-1; 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン (CIBA-GAIGY社製 イルガキュア-369)

C-2; 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (BASF社製 ルミリンTPO)

C-3; 2-メチル- (4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン (CIBA-GAIGY社製 イルガキュア-907)

30 * C-4; (1-6- η -クメン) (η -シクロペンタジエニル) 鉄 (+1) 6フッ化リン酸 (CIBA-GAIGY社製 イルガキュア-261)

C-5; トリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン (みどり化学 (株) 製、光カチオン重合開始剤)

【0057】諸特性の評価:

① 厚膜解像性の評価

SiO₂ガラス基板上にスピナーを用いて、該組成物を塗布した後、80℃で10分間ホットプレート上プレバークして、膜厚30 μ mの塗膜を形成した。次に、解像度測定用のネガマスク (TOPPAN-TEST-CHART-N) を介して、高圧水銀灯 (ミカサ電機製ML-3型) を用いて300mJ/cm² (オーク製作所製UV-42) 露光した。これを、0.5%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で現像した。この後、流水洗浄し、窒素ブローして残存パターンを得た。これを実体顕微鏡で観察し、解像度を測定した。また、現像後の膜厚測定 (HERZ社製 α ステップ100) し、残膜率 (%) を求めた。ここで、残膜率とは、現像後の膜厚をプレバーク後の膜厚で除して、100をかけた値である。結果を表3に示す。

* 50

【0058】② 電気めっき用レジストとしての性能評価

電気めっき用レジストとしての性能を評価する為、レジストパターンの電気めっき液耐性を調べた。また、実際に電気めっき法によるバンプ形成を行い、形成されたバンプの状態を調べた。まず、レジストパターンの電気めっき液耐性について説明する。表2の組成物のうち組成物1~10、15~20および24を用い、ステンレス(SUS304)基板上に①と同じ方法で膜厚30 μ mのレジストパターンを得たのち、150℃で30分間ホットプレート上で加熱硬化させ、試験体とした。金めっき液、ニッケルめっき液、銅めっき液の各めっき液の攪拌液中に60℃で60分間、試験体を浸漬後、これを取り出し、流水洗浄の後乾燥し、被処理試験体を得た。被処理試験体を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの状態を観察し、電気めっき液耐性を評価した。次に、別に用意したステンレス基板を用い、露光において、50 μ m \times 50 μ mの正方形が陰影部として描かれたマスクを用いた以外は上記と同じ方法、条件で試験体を得、これを用いてバンプ形成のテストを実施した。試験体のレジストパターンには50 μ m \times 50 μ mの凹形状が形成されている。各めっき液を用い、60℃で40~60分かけて電気めっきを行った。次いで、電気めっきを施した試験体から、レジストを剥離する為に、剥離液の攪拌液中に該試験体を50℃で60分間浸漬してレジストを剥離した。レジストを剥離したのち、基板上に形成された50 μ m \times 50 μ mのバンプを走査型電子顕微鏡で観察した。各めっき液および剥離液の仕様を以下に示し、結果を表3に示す。

【0059】(電解金めっき液の仕様)

クエン酸ナトリウム	: 100g/l
KAu(CN) ₂	: 8g/l
スルファミン酸ニッケル	: 3g/l
酢酸亜鉛	: 0.5g/l
水	: 全体が1lになる量
PH	: 4.5
電流密度	: 2.0A/dm ²

(電解ニッケルめっき液の仕様)

塩化ニッケル	: 100g/l
ほう酸	: 8g/l
スルファミン酸ニッケル	: 600g/l
水	: 全体が1lになる量
PH	: 4.0
電流密度	: 3.0A/dm ²

【0060】(電解銅めっき液の組成と条件)

硫酸銅	: 210g/l
硫酸	: 52g/l
水	: 全体が1lになる量
PH	: 1.0
電流密度	: 3.0A/dm ²

(剥離液の組成)

フェノール	: 25部
ジメチルスルフォキシド	: 20部
オルトジクロロベンゼン	: 55部

【0061】③ 無電解めっき用レジストとしての性能評価

無電解めっき用レジストとしての性能を評価する為、実際に無電解銅めっきを行い、形成された銅の配線パターンの状態、めっき後レジストパターンの状態を調べた。以下に詳細を説明する。活性化処理を施したガラスエポキシ基板に、305メッシュのポリエステルスクリーンを用いて、表3の組成物11~14、21~23および25をスクリーン印刷して塗布し、80℃で10分間ホットプレート上で加熱し、35 μ mの乾燥塗膜を得た。次に、露光においてJIS-Z-3197(2形)に準ずるくし形電極パターンが陰影部分として描かれているマスクを用いた以外は、①と同じ方法、条件でレジストパターンを得た。1000mJ/cm²の後露光を行い、さらに150℃、2時間の熱硬化を施して試験体とした。試験体を無電解銅めっき液に60℃で24時間浸漬し、くし形電極上の無電解銅めっきを形成させた。この試験体は、フルアディティブ法によるプリント回路基板に相当する。実体顕微鏡により、形成された銅の配線パターンの形状、レジストパターンの劣化状態を観察した。また、無電解銅めっき工程後の試験体について、パターン形成されている以外の部分を用いて、クロスカット試験を行い、密着性の評価とした。下記にめっき液の仕様を示し、表3に結果を示す。

【0062】(無電解銅めっき液の仕様)

硫酸銅	: 10g/l
エチレンジアミン4酢酸	: 30g/l
35%ホルマリン	: 4ml/l
ポリビニルアルコール(分子量400)	: 3g/l
ジピリジル	: 40mg/l

水酸化ナトリウム : PH13となる量

水 : 全体が1lになる量

【0063】④ エッチングレジストとしての性能評価

エッチング用レジストとしての性能を評価するために、実際にシリコンウエハー上に形成したクロム(750Å)/銅(1.5 μ m)/クロム(750Å)のエッチングを行いエッチング中でのレジストの脱離の有無および形成されたエッチングパターンの状態を調べた。以下に詳細を説明する。先に述べたクロム/銅/クロム基盤上にレジストを15 μ mの厚さで塗布してから90℃で5分間ホットプレート上で加熱して溶媒を除去した。次に、解像度測定用のネガマスク(TOPPAN-TEST-CHART-N)を介して、高圧水銀灯(ミカサ電機製ML-3型)を用いて300mJ/cm²(オーク製作所製UV-42)露光した。これを、0.5%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で現像した。この後、流水洗浄

27

し、窒素ブローして残存パターンを得た。こうしてレジストパターンを形成した基板を、先ず下記に示すクロムエッチング液に1～2分間浸漬して第一層のクロムのエッチングを行い、超純水を用いてエッチング液を洗い流した。ついで、下記に示す銅エッチング液に3～5分間浸漬して第二層の銅のエッチングを行い、超純水を用いてエッチング液を洗い流した。最後に、再びクロムエッチング液に1～2分間浸漬して第三層目のクロムのエッチングを行い、超純水を用いてエッチング液を洗い流した。この間レジストの剥離が生じていないかどうかを逐次実体顕微鏡で確認をおこなった。レジストの剥離が生じなかった試料については、下記に示す剥離液を用いてレジストの剥離を行い、水洗、窒素ブローの後、実体顕微鏡にてエッチングされたパターンの観察を行った。

【0064】(クロムエッチング液の仕様)

フェロシアン化カリウム : 250g

水酸化カリウム : 40g

塩化カリウム : 40g

水 : 全体が1lとなる量

(銅エッチング液の仕様)

リン酸 : 75体積%

28

* 酢酸 : 15体積%

硝酸 : 5体積%

水 : 5体積%

【0065】表3によれば、本発明のアルカリ現像型液状フォトリソ組成物である。実施例用組成物1～14は、電気めっき工程中で、優れた形状保持性を示し、良好なバンクを形成することができた。また、アルカリ性エッチング液、酸性エッチング液の両者に対して優れた耐性を示し、両者を用いた多層エッチングにおいても良好なエッチングパターンを得ることができた。さらに、膜厚30μmという厚膜において、高残膜率を維持しつつ良好な解像性を示したことから、優れたアルカリ現像性と厚膜解像性を有することが判る。一方、共重合体Aが本発明の不飽和カルボン酸樹脂ではない比較例用組成物15、17、20は、電気めっき工程中またはエッチング中の密着状態が劣り、比較例用組成物16、18は、アルカリ現像性を有しないものであった。また、比較例用組成物は、密着状態は良好ながら、レジストの剥離が困難であった。

20 【0066】

* 【表3】

実施例	解像性評価		電気めっき液耐性			バンク形成状態			エッチング性評価	
	解像度 (μm)	残膜率 (%)	金 めっき	ニッケル めっき	銅 めっき	金 めっき	ニッケル めっき	銅 めっき	レジストの 剥離	エッチングパターン 形状
実-1	3.2	9.5	良好	良好	良好	良好	良好	良好	無	良好
2	3.0	9.3	"	"	"	"	"	"	"	"
3	3.8	9.8	"	"	"	"	"	"	"	"
4	2.5	9.2	"	"	"	"	"	"	"	"
5	2.6	9.0	"	"	"	"	"	"	"	"
6	3.7	9.6	"	"	"	"	"	"	"	"
7	2.0	9.0	"	"	"	"	"	"	"	"
8	2.8	9.4	"	"	"	"	"	"	"	"
9	2.6	9.5	"	"	"	"	"	"	"	"
10	3.8	9.8	"	"	"	"	"	"	"	"
11	2.9	9.4	"	"	"	"	"	"	"	"
12	2.4	9.6	"	"	"	"	"	"	"	"
13	3.0	9.7	"	"	"	"	"	"	"	"
14	1.8	8.9	"	"	"	"	"	"	"	"
比-1	3.0	9.4	不良 ⁰²	不良 ⁰²	不良 ⁰²	不良 ⁰³	不良 ⁰³	不良 ⁰³	有	不良 ⁰⁵
2	評価	不能 ⁰¹	—	—	—	—	—	—	—	—
3	3.0	8.0	不良 ⁰²	不良 ⁰²	不良 ⁰²	不良 ⁰³	不良 ⁰³	不良 ⁰³	有	不良 ⁰⁵
4	評価	不能 ⁰¹	—	—	—	—	—	—	—	—
5	2.8	9.8	良好	良好	良好	不良 ⁰⁴	不良 ⁰⁴	不良 ⁰⁴	無	不良 ⁰⁴
6	3.4	9.5	不良 ⁰²	不良 ⁰²	不良 ⁰²	不良 ⁰³	不良 ⁰³	不良 ⁰³	有	不良 ⁰⁵
7	3.3	9.6	良好	良好	良好	不良 ⁰⁴	不良 ⁰⁴	不良 ⁰⁴	無	不良 ⁰⁴
8	7.5	9.8	—	解像度不	良好 ⁰⁴	未評価	未評価	未評価	—	—

⁰¹ パターンが得られなかった。

⁰² レジストの剥離がみられた。

⁰³ 正常な形状のバンクが得られなかった。

⁰⁴ レジストの剥離ができなかった。

⁰⁵ 正常なエッチングパターンがえられなかった。

【0067】

【発明の効果】本発明のアルカリ現像型液状フォトリソ組成物は、不飽和カルボン酸と他のラジカル重合性化合物との共重合体を、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と反応せしめて得られる、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を特徴とするものである。ここで、不飽和

※和カルボン酸樹脂の不飽和カルボン酸量をコントロールすることによって、レジスト組成物に、優れたアルカリ現像性と厚膜解像性を付与することができる。また、露光時に、該不飽和カルボン酸樹脂と少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーとがラジカル重合により光架橋するため、その不飽和結合の密度をコ

29.

30

ントロールすることによって、用途に応じた、耐めっき
液性などの耐薬品性、密着性、耐半田性を持たせること
ができる。こうした組成物は、回路基板形成における電

気めっき用、無電解めっき用などのめっき用レジスト、
およびエッチングレジストとしても用いることができ
る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 K 3/18

D 7511-4E

3/28

D